

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 44 137 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 44 137.1
㉑ Anmeldetag: 12. 12. 94
㉒ Offenlegungstag: 13. 6. 96

㉓ Int. Cl.⁶:
C 11 C 3/00
C 07 C 69/22
C 07 C 69/28
C 07 C 69/30
C 07 C 69/34
C 10 M 105/34
C 10 M 105/38
C 10 M 105/42
A 61 K 7/48

DE 44 44 137 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Bongardt, Frank, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;
Bossmann, Britta, 40699 Erkrath, DE; Westfechtel,
Alfred, Dr., 40723 Hilden, DE; Giede, Wolfgang,
40764 Langenfeld, DE

㉖ Entgegenhaltungen:
US 46 27 192
EP 4 96 504 A1
WO 93 09 209

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Synthetische Ester aus Alkoholen und Fettsäuregemischen aus ölsäurereichen, stearinsäurearmen Pflanzenölen

㉘ Die Erfindung betrifft
synthetische Ester, enthaltend
a) Fettsäuregemische, mit einem Gehalt von wenigstens 85 Gew.-% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.-% an Stearinsäure - jeweils bezogen auf das Gemisch,
b) Alkohole, sowie
c) gewünschtenfalls polyfunktionelle Carbonsäuren, Hydrauliköle auf Basis dieser Ester sowie die Verwendung der Ester für Schmiermittel, Hydrauliköle und in der Kosmetik.

DE 44 44 137 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft synthetische Ester aus Alkoholen und Fettsäuregemischen die mindestens 85 Gew.% Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% Stearinsäure enthalten sowie deren Verwendung als Schmiermittel, Hydrauliköl und für kosmetische Zwecke.

Stand der Technik

Mit dem Ziel einer vermehrten Nutzung nachwachsender Rohstoffe sind in neuerer Zeit verschiedene Ölpflanzen durch züchterische Maßnahmen bezüglich der Zusammensetzung ihrer Fettsäuregemische so verändert worden, daß sie für industrielle Zwecke besser geeignet sind. Beispiele dafür sind Raps, dessen Gehalt an Erucasäure abgesenkt worden ist, aber auch Raps mit einem erhöhten Erucasäuregehalt und Sonnenblumen, deren Öle einen durch Senkung des Linolsäureanteils angehobenen Ölsäuregehalt aufweisen.

Die gezielte Veränderung von Ölpflanzen zur Steigerung des Ölsäuregehalts unter Senkung des Linolsäuregehalts ist in US-A-4 627 192 beschrieben. Die Zusammensetzung des "High Oleic Sunflower"-Öls wird z. B. in J. Amer. Oil Chem. Soc. 63, 1062 (1986) referiert. Der Gehalt an Ölsäure liegt bei etwa 80 bis 86%, an Linolsäure bei 4 bis 8%, an Stearinsäure bei 3 bis 5%.

Die aus pflanzlichen oder tierischen Quellen gewonnenen Fette und Öle werden zu oleochemischen Rohstoffen verarbeitet.

Wegen der C-Kettenverteilung der Fettsäuren, die in Fetten und Ölen auf natürlicher Basis immer vorliegt, erhält man dabei keine reinen Stoffe, sondern es fallen Gemische an, die Fettsäuren einer homologen Reihe enthalten.

Natürliche Triglyceride sind gegen Hydrolyse oder gegen oxidativen Abbau so wenig stabil, daß sie als Schmiermittel für viele Zwecke nicht verwendet werden können. Synthetische Ester der aus ihnen durch Spaltung gewonnenen Fettsäuregemische besitzen überlegene anwendungstechnische Eigenschaften.

Eine wichtige Anforderung an ein Schmiermittel auf Esterbasis ist ein möglichst niedriger Pourpoint nach DIN ISO 3016. Eine Möglichkeit, Schmiermittel mittlerer Viskosität und niedrigem Cloud-Point und Pour-Point zu erhalten, stellen Ester des Trimethylolpropan mit "Ölsäure" dar. Wegen der bereits erwähnten C-Kettenverteilung stellt die "Ölsäure" keinen Reinstoff, sondern eine Mischung verschiedener Fettsäuren dar.

Technische Ölsäure wird aus Talg gewonnen. Um einen genügend niedrigen Trübungspunkt, gemessen nach der Methode der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung D-III 3 [79] zu erhalten, sind besondere Maßnahmen zur Reinigung des Fettsäuregemisches erforderlich, und zwar wird in einer sogenannten Umnetztrennung der größte Teil der gesättigten Fettsäuren abgetrennt. Dadurch wird der Trübungspunkt dieses Fettsäuregemisches auf Werte von -5°C bis 10°C abgesenkt. Das Gemisch mit einer Zusammensetzung von z. B. 67% Ölsäure, 12% Linolsäure und 2% Stearinsäure kommt unter dem Namen Edenor® TiO₅ in den Handel und liefert bei Veresterung mit Trimethylolpropan Ester mit einem Cloud-Point von -20°C und einem Pourpoint von -40°C.

Die auf die beschriebene Weise nach dem Stand der Technik hergestellten Ester sind jedoch wegen des Gehalts an oxidationsempfindlicher Linolsäure bezüglich ihrer Stabilität gegen Oxidation nicht völlig zufriedenstellend.

Auch Farbe und Geruch sind noch verbesserungswürdig.

Weitere Probleme entstehen durch Qualitätsschwankungen, da als Rohstoffquelle tierische Fette der unterschiedlichsten Herkunft verwendet werden. Erfahrungsgemäß kann das zu nicht vorhersehbaren Schwierigkeiten bei der Einhaltung der Spezifikation des Cloud-Points und des Pourpoints führen.

Zur Vermeidung dieser Probleme scheint es naheliegend zu sein, einen Rohstoff mit einem höheren Gehalt an Ölsäure zu verwenden, z. B. das eingangs beschriebene ölsäurereiche Sonnenblumenöl.

Die Verwendung eines Fettsäuregemisches aus Sonnenblumenöl neuer Züchtung (Ölsäuregehalt etwa 85%, Linolsäuregehalt etwa 5%, Stearinsäuregehalt etwa 4%, Palmitinsäuregehalt etwa 4%) führt jedoch nicht zum Ziel: der Cloud-Point des Trimethylolpropanesters liegt bei -10°C, der Pour-Point bei -20°C.

Das Umnetzverfahren bleibt aber auf Fettsäuregemische beschränkt, die noch einen relativ hohen Linolsäuregehalt haben. Der Trübungspunkt eines hochölsäurehaltigen Fettsäuregemisches aus neuer Sonnenblume kann deshalb nicht durch Umnetztrennung auf 5°C abgesenkt werden, denn die reine Ölsäure hat schon einen Schmelzpunkt von 14°C.

Hydrauliköle enthalten im allgemeinen kein Wasser. Durch Defekte oder im Dauerbetrieb kann es trotzdem zum Eindringen von Wasser ins Hydrauliköl kommen. Dieses Wasser darf nicht im Hydrauliköl emulgiert werden, sondern sollte sich möglichst rasch als zweite Phase abscheiden. Dieses sogenannte Demulgiervermögen von Hydraulikölen wird über die DIN 51 599 gemessen. Das Demulgiervermögen von Estern auf Basis der technischen Ölsäure ist noch verbesserungswürdig.

Die Aufgabe der Erfindung hat demnach darin bestanden, alternative Rohstoffe zur Herstellung von Estern auf Basis von technischer Ölsäure zu finden, mit denen ohne Abtrennung gesättigter Fettsäuren Ester von Alkoholen mit sicher reproduzierbarem, niedrigem Cloud-Point und Pour-Point, heller Farbe, guter Oxidationsbeständigkeit und gutem Demulgiervermögen erhältlich sind.

Es wurde überraschend gefunden, daß Fettsäuregemische aus dem Öl der ölsäurereichen, stearinsäurearmen Sonnenblume sich für diesen Zweck besonders gut eignen und eine Reihe unerwarteter Vorteile, z. B. beim Demulgiervermögen, aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind synthetische Ester, enthaltend

- a) Fettsäuregemische,
- b) Alkohole, sowie
- c) gewünschtenfalls polyfunktionelle Carbonsäuren,

bei denen die Fettsäuregemische wenigstens 85 Gew.% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% an Stearinsäure — jeweils bezogen auf das Gemisch — enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Ester für Schmierstoffe, Hydrauliköle und kosmetische Zwecke.

Durch pflanzenzüchterische Methoden ist es möglich, Ölpflanzen mit besonders niedrigem Gehalt an Stearinsäure zu erhalten, z. B. die in der EP-A1-0 496 504 beschriebene Sonnenblume mit einem auf maximal 6 Gew.% abgesenktem Gehalt an gesättigten Fettsäuren. Sonnenblumen nach diesem Patent ergeben in einer bevorzugten Form ein fettes Öl mit einem Gehalt von 1 Gew.% oder weniger an Stearinsäure und nicht mehr als 4 Gew.% an Palmitinsäure.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Fettsäuregemische zur Herstellung von Estern verwendet, die aus diesem "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöl gewonnen wurden.

Zur Isolierung der Fettsäuregemische wird das Öl auf übliche Art unter Druck mit Wasser gespalten, das Glycerin abgetrennt und das Gemisch der freien Säuren isoliert.

Die Fettsäurezusammensetzung ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Zusammensetzung des "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöls

Fettsäurekomponente	Anteil Gew. %
Palmitinsäure	2 bis 5
Stearinsäure	0,5 bis 2,5
Ölsäure	85 bis 95
Linolsäure	2 bis 8

Das durch Spaltung des Öls gewonnene Fettsäuregemisch hat eine Zusammensetzung von maximal 6 Gew.% an gesättigten Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure), bevorzugt von 3,6 bis 5,0 Gew.% an gesättigten Fettsäuren.

Von diesen gesättigten Fettsäuren sind maximal bis zu 2,5 Gew.%, bevorzugt bis zu maximal 1,5 Gew.% Stearinsäure.

Falls gewünscht kann die Palmitinsäure durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden, um den Reinheitsgrad der Ölsäure weiter zu erhöhen.

Die erfindungsgemäßen synthetischen Ester können neben den erfindungsgemäßen Fettsäuregemischen noch andere monofunktionelle Säuren enthalten. Der Gehalt an erfindungsgemäßen Fettsäuregemischen liegt bei mindestens 50 Gew.%, bevorzugt bei mindestens 90 Gew.%.

Bei den anderen monofunktionellen Säuren sind zunächst Fettsäuregemische aus anderen natürlichen Rohstoffen mit 6 bis 22 C-Atomen zu nennen. Es ist aber auch möglich, verzweigte Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, z. B. 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isostearinsäure zu verwenden. Auch aromatische Carbonsäuren wie die Benzoesäure können eingesetzt werden.

Als Alkohole kommen monofunktionelle und polyfunktionelle Alkohole in Frage.

Geeignete monofunktionelle Alkohole sind aliphatische oder cycloaliphatische, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 2 bis 22 f-Atomen.

Bevorzugte Alkohole sind n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Kokosfettalkohol, Stearylalkohol, 2-Ethylhexanol, i-Nonanol, i-Tridecylalkohol und Oleylalkohol.

Die vorstehend beschriebenen Alkohole können einzeln oder in der Form von Gemischen eingesetzt werden. Es ist selbstverständlich auch möglich, anstelle der Alkohole deren Umsetzungsprodukte mit Alkylendioxyden, vorzugsweise deren Ethoxylate oder Propoxylate einzusetzen.

Jede Hydroxylgruppe kann mit 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 10 mol Alkylendioxyd umgesetzt worden sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellen die Alkohole polyfunktionelle Alkohole, sogenannte Polyole dar. Darunter sind Alkohole zu verstehen, die mehr als eine Hydroxylgruppe im Molekül aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polyole 2–6 Hydroxylgruppen. Bevorzugt enthalten die Polyole 2 bis 12 C-Atome.

Geeignete Polyole sind z. B. Diöle wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Octadecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Bishydroxymethylcyclohexan.

Geeignete höherfunktionelle Polyole sind z. B. Glycerin, Polyglycerin, Sorbit oder Mannit.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyole mit einer sogenannten Neo-Struktur eingesetzt, d. h. Polyole, die sich vom Neopentan ableiten. Solche Polyole zeichnen sich dadurch aus, daß sie an den Kohlenstoff-Atomen, die dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoff-Atom benachbart sind, keinen Wasserstoff aufweisen.

Bevorzugte Beispiele solcher Polyole sind Neopentylglykol, Trimethylölethan, Trimethylolpropan, Ditrime-
thylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit.

Es ist selbstverständlich auch möglich, anstelle der Polyole deren Umsetzungsprodukte mit Alkylendioxyden, vorzugsweise deren Ethoxylate oder Propoxylate einzusetzen.

Jede freie Hydroxylgruppe im Polyol kann mit 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 10 mol Alkylendioxyd umgesetzt worden sein.

Die vorstehend beschriebenen Polyole können einzeln oder in der Form von Gemischen eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von monofunktionellen Alkoholen und Polyolen eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polyole vollständig oder nahezu vollständig mit den erfindungsgemäßen Fettsäuregemischen verestert.

Aber auch Partialester der vorstehend genannten Polyole, bei denen im Mittel 16 bis 80 mol% der Hydroxylgruppen verestert sind, gehören zum Umfang der Erfindung. Beispiele bevorzugter Partialester sind Glycerin, verestert mit einem oder zwei Mol eines erfindungsgemäßen Fettsäuregemisches, Trimethylolpropan, verestert mit einem oder zwei Mol eines erfindungsgemäßen Fettsäuregemisches oder Pentaerythrit, verestert mit einem oder zwei Mol eines erfindungsgemäßen Fettsäuregemisches.

Die erfindungsgemäßen Partialester zeichnen sich dadurch aus, daß die Ablagerungen, die sich in Partialestern auf Basis von technischer Ölsäure mit der Zeit bilden, nicht mehr auftreten oder zumindest stark verringert sind.

Neben den einfachen Estern der monofunktionellen Fettsäuren mit den Polyolen können durch anteiligen Einsatz von polyfunktionellen Carbonsäuren bei der Veresterung auch die an sich bekannten komplexen Ester hergestellt werden.

Die polyfunktionellen Carbonsäuren stellen bevorzugt Di- und/oder Tricarbonsäuren mit 2 bis 54 C-Atomen dar.

Bevorzugt sind z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Isomere der Phthalsäure oder Dimerfettsäure. Eine besonders geeignete trifunktionelle Carbonsäure ist die Trimerfettsäure, die beispielsweise durch Aufarbeitung des Destillationsrückstands der durch Dimerisierung von Tallölfettsäure erhaltenen Dimerfettsäure erhältlich ist.

Selbstverständlich können auch Gemische der einzelnen Di- und/oder Tricarbonsäuren verwendet werden.

Bei der Herstellung der synthetischen Ester liegt das Äquivalent-Verhältnis OH:COOH im allgemeinen im Bereich von 1,2 : 1 bis 0,9 : 1, bevorzugt im Bereich von 1,05 : 1 bis 0,95 : 1, wenn vollständige Veresterung angestrebt wird.

Bei der anteiligen Verwendung von polyfunktionellen Carbonsäuren liegt das Äquivalentverhältnis von COOH aus polyfunktionellen Carbonsäuren zu COOH aus monofunktionellen Carbonsäuren im Bereich von 0,05 bis 0,5, bevorzugt von 0,01 bis 0,2, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 0,15.

Die Herstellung kann nach den üblichen Methoden zur Herstellung von Estern erfolgen. Beispielsweise können die Polyole und die Fettsäuren in einem Reaktionsgefäß unter Rühren auf Temperaturen von 100 bis 250°C erwärmt werden, bis die Veresterungsreaktion unter Abspaltung von Wasser einsetzt. Die Abtrennung des Wassers kann durch azeotrope Entfernung mit einem Schlepptmittel erleichtert oder durch ein durchgeleitetes Inertgas beschleunigt werden.

Zur Beschleunigung der Veresterungsreaktion können übliche Katalysatoren, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Zinnverbindungen wie Zinnoxalat oder Zinnocet, aber auch reines Zinn in Form von Zinnschliff zugegeben werden.

Die Veresterungsreaktion wird im allgemeinen so lange geführt, bis kein weiteres Wasser mehr abgetrennt wird.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Ester auch durch eine Umesterungsreaktion hergestellt werden, z. B. aus den Methylestern der Fettsäuren und den Polyolen unter Abtrennung von Methanol. Zur Beschleunigung dieser Umesterung können übliche Katalysatoren wie Natriummethylat, Zn-Seifen oder Titanverbindungen wie Titanetraäisopropylat zugegeben werden.

Die Herstellung der komplexen Ester kann so erfolgen, daß Polyol, Fettsäure und polyfunktionelle Carbonsäure in einer Einstufenreaktion umgesetzt werden. Es ist aber auch möglich, die Reaktion in mehreren Stufen zu führen, z. B. indem man zunächst einen Teil oder die gesamte Menge an Monocarbonsäure mit dem Polyol

umsetzt und nach Beendigung dieser Reaktion die verbliebenen Hydroxylgruppen mit der polyfunktionellen Carbonsäure bzw. ihrem Gemisch mit verbliebener Monocarbonsäure umsetzt.

Auch die Herstellung der komplexen Ester kann über eine Umesterung erfolgen.

Im Anschluß an die Herstellung kann — falls erforderlich — eine Reinigung der erfindungsgemäßen Ester erfolgen, z. B. durch Abdestillieren von Verunreinigungen, bevorzugt unter vermindertem Druck, durch Waschen mit verdünnten Laugen oder durch adsorptive Behandlungen z. B. mit Bleicherde oder mit Calciumhydroxid. 5

Hydrauliköle sind Flüssigkeiten für die hydrostatische Kraftübertragung. Es wurde gefunden, daß Hydrauliköle, die die erfindungsgemäßen Ester enthalten, insbesondere Ester auf Basis von polyfunktionellen Alkoholen und besonders bevorzugt Ester des Trimethylolpropan, besonders gute Eigenschaften besitzen. 10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind demnach Hydrauliköle, enthaltend synthetische Ester aus Fettsäuregemischen mit wenigstens 85 Gew.% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% an Stearinsäure — jeweils bezogen auf das Gemisch — und Alkoholen, sowie gewünschtenfalls polyfunktionellen Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäßen Hydrauliköle enthalten mindestens 75 Gew.%, bevorzugt mindestens 95 Gew.% der erfindungsgemäßen Ester. Weiterhin können sie noch weitere, für diese Verwendung an sich bekannte Zusätze enthalten, z. B. Antischaummittel, Anti-Stick-Slip-zusätze, Korrosionsinhibitoren, Oxidationsinhibitoren, Pour-Point-Verbesserer, Verschleißschutz-Additive, Detergentien und/oder Emulgatoren. 15

Die Hydrauliköle können auch noch — wenngleich nicht bevorzugt — Mineralöl in geringen Mengen enthalten.

Die Hydrauliköle finden wegen ihrer guter biologischen Abbaubarkeit vor allem dort Verwendung, wo beim Einsatz gelegentlich Hydrauliköl in die Umwelt freigesetzt wird, also z. B. bei landwirtschaftlichen Maschinen. 20

Die erfindungsgemäßen synthetischen Ester, bevorzugt die von Polyolen, können als Schmiermittel oder Bestandteil von Schmiermitteln verwendet werden.

Die als Schmiermittel verwendeten erfindungsgemäßen Ester weisen im allgemeinen folgende Kennzahlen auf: 25

eine Hydroxylzahl von maximal 25, bevorzugt von maximal 5,

eine Säurezahl von maximal 2, bevorzugt von maximal 0,5,

einen Pourpoint von mindestens -40°C ,

eine Farbzahl nach Lovibond 1 Zoll, bestimmt nach der Methode der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung (DGF) C—V 4b [84] von maximal 7 gelb, bevorzugt maximal 5 gelb und maximal 1,5 rot, bevorzugt maximal 0,5 rot. 30

Entsprechend den Anforderungen an das Schmiermittel kann die Viskosität unterschiedliche Werte annehmen, für Ester des Trimethylolpropan liegt sie im Bereich von 40 bis 50 mm^2/s bei 40°C , bestimmt nach DIN 51 562.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit liegt auf dem Gebiet der Hydrauliköle. 35

Außerdem können die erfindungsgemäßen Ester wegen ihren guten Eigenschaften bezüglich Farbe, Geruch und niedrigem Cloud-Point Verwendung für kosmetische Zwecke finden, und zwar vor allem als Ölkörper.

Beispiele

Alle prozentualen Angaben in den Beispielen verstehen sich, sofern nicht anders vermerkt, als Gewichtsprozent. 40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Vergleich der Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblume (SbHO,LS) und Edenor®TiO5

	Fettsäuregemische*	
	SbHO,LS erf.-gem.	TiO5 Vergleich
Palmitinsäure	3,5 %	5 %
Stearinsäure	1,0 %	1 %
Ölsäure	91,0 %	71 %
Linolsäure	4,2 %	11 %
Trübungspunkt (DGF D-III 3 [79])	+ 9 °C	+ 5 °C

* Die Werte addieren sich nicht zu 100 %, weil nur die wichtigsten Fettsäuren genannt sind.

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Trübungspunkt des Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöl deutlich höher liegt als bei der technischen Ölsäure (Edenor®TiO5).

Ester mit Trimethylolpropan

(Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1)

Aus beiden Fettsäuregemischen wurden Ester des Trimethylolpropan hergestellt.

Ansatz:

2,67 mol Trimethylolpropan
8,0 mol Fettsäuregemisch
0,3 Gew.% Zinn-II-oxalat, bezogen auf Fettsäuregemisch,

wurden in einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Stickstoffeinleitung und Wasserabscheider bei Temperaturen von etwa 200°C bis 220°C solange verestert, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde.

Danach wurde 1 Gew.% Bleicherde (Tonsil) — bezogen auf Reaktionsansatz — zugegeben, 10 Minuten gerührt und abfiltriert.

Tabelle 3

Anwendungstechnische Eigenschaften von TMP-Estern auf Basis technischer Ölsäure und des Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblume

Eigenschaft	SbHO,LS erf.-gem.	TiO5 Vergleich
Viskosität nach DIN 51562, 40 °C	50 mm ² /s	46 mm ² /s
Viskosität nach DIN 51562, 100 °C	10 mm ² /s	9,5 mm ² /s
Viskositätsindex DIN ISO 2909	190	180
Cloudpoint DIN ISO 3015	- 35° C	- 20° C
Pour-Point DIN ISO 3016	- 50° C	- 40° C
Säurezahl DIN 53402	0,4	0,5
Hydroxylzahl DIN 53240	7	7
Farbzahl Lovibond 1 Zoll DGF C-V 4b [84]	gelb 3,2 rot 0,4	gelb 6,8 rot 1,5
Geruch	neutral	fettig, leicht ranzig
Oxidationsstabilität Ranzimat	13 h	4,5 h
Demulgiervermögen DIN 51381	20 min	> 60 min

Die Oxidationsstabilität wurde im Ranzimat-Gerät der Firma Metrohm gemessen. Angegeben wurde die Induktionsperiode, das ist die Zeit bis zum Ansteigen der Leitfähigkeit.

Der Vergleich der anwendungstechnischen Daten zeigt klare Vorteile hinsichtlich Cloud-point, Pour-Point, Oxidationsstabilität und Demulgiervermögen für die erfindungsgemäßen Ester.

Ester mit Decylalkohol

(Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2)

561 g (2 mol) Fettsäuregemisch wurden mit 364,6 g (2,3 mol) eines C₁₀—C₁₈-Fettalkoholgemisches (Hydroxylzahl = 354) unter Zugabe von 0,032 g Zinn-II-oxid in einer Rührapparatur mit Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung bei Temperaturen von 200 bis 220 °C verestert bis die Säurezahl auf einen Wert von 0,17 abgefallen war.

5 Zur Reinigung wurde das Produkt anschließend destilliert. Der Siedepunkt liegt bei 226 bis 230°C bei 0,1 bis 0,09 mbar.

Bei Verwendung des Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic"-Sonnenblumenöl erhält man einen Ester mit den Kennzahlen:

Säurezahl: 0,3; Verseifungszahl: 131; Hydroxylzahl: 3,5; Jodzahl: 59.

10 Der Cloud-point liegt bei 0 bis -1°C.

Der analog hergestellte Ester aus Edenor® TiO₅ hat einen Cloud-Point von + 5 °C.

Ester mit 2-Ethylhexanol

15 (Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3)

283,3 g (1 mol) Fettsäuregemisch wurden mit 143,2 g (1,1 mol) 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,013 g Zinn-II-oxid in einer Rührapparatur mit Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung bei Temperaturen von 200 bis 220°C verestert bis die Säurezahl auf einen Wert von 0,8 abgefallen war.

20 Zur Reinigung wurde das Produkt anschließend destilliert. Der Siedepunkt liegt bei 167 bis 186°C bei 0,1 bis 0,09 mbar.

Bei Verwendung des Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic"-Sonnenblumenöl erhält man einen Ester mit den Kennzahlen:

Säurezahl: 0,2; Verseifungszahl: 142; Hydroxylzahl: 3,7; Jodzahl: 65.

25 Der Cloud-point liegt bei -27°C.

Der analog hergestellte Ester aus Edenor® TiO₅ hat einen Cloud-Point von -16°C.

Ester mit Neopentylglykol

30 (Beispiel 4)

425 g (1,5 mol) eines Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöl wurden mit 87,2 g (0,837 mol) Neopentylglykol unter Zugabe von 0,05 g Zinn-II-oxid in einer Rührapparatur mit Stickstoffeinleitung und Wasserabscheider bei Temperaturen von 200 bis 240°C verestert bis die Säurezahl auf einen Wert von < 3 abgefallen war. Danach wurde noch für 3 Stunden bei einem Vakuum von 20 Torr und einer Temperatur von 240°C reagieren gelassen.

35 Zur Reinigung wurde das Produkt mit 5,3 g Bleicherde (Tonsil Standard) versetzt und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Anschließend wurde abfiltriert.

Komplexester

40

(Beispiel 4)

45 566,6 g (2 mol) eines Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöl wurden mit 108,5 g (0,81 mol) Trimethylolpropan, 98%ig, und 92,9 g (0,159 mol) einer Dimerfettsäure (MG: 584,4) unter Zugabe von 0,22 g Zinn-II-oxalat in einer Rührapparatur mit Stickstoffeinleitung und Wasserabscheider bei Temperaturen von 200 bis 240°C verestert bis die Säurezahl auf einen Wert von 2 abgefallen war. Danach wurde noch für 3 Stunden bei einem Vakuum von 20 bis 2 Torr und einer Temperatur von 240°C weiter verestert, bis die Säurezahl auf 0,5 gefallen war.

50 Zur Reinigung wurde das Produkt mit 3,2 g Bleicherde (Tonsil Standard) versetzt und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Anschließend wurde abfiltriert.

Patentansprüche

55 1. Synthetische Ester, enthaltend

a) Fettsäuregemische,

b) Alkohole, sowie

c) gewünschtenfalls polyfunktionelle Carbonsäuren,

60 dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuregemische wenigstens 85 Gew.% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% an Stearinsäure — jeweils bezogen auf das Gemisch — enthalten.

2. Synthetische Ester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stearinsäuregehalt in den Fettsäuregemischen zwischen 0,5 und 1,5 Gew.% — bezogen auf das Gemisch — liegt.

3. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß "High Oleic, Low Stearic Sunflower" als Ölsaatz zur Gewinnung der Fettsäuregemische verwendet wird.

65 4. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 50 Gew.%, bevorzugt mindestens 90 Gew.%, an erfindungsgemäßen Fettsäuregemischen enthalten.

5. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole Polyole darstellen.

6. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten.
7. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole am Kohlenstoff-Atom, das dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoff-Atom benachbart ist, keinen Wasserstoff aufweisen. 5
8. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole Neopentylglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder Tri-pentaerythrit oder deren Gemische darstellen.
9. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Polyole Partialester darstellen, bei denen im Mittel 16 bis 80 mol% der Hydroxylgruppen des Polyols verestert sind. 10
10. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die polyfunktionellen Carbonsäuren Di- und/oder Tricarbonsäuren mit 2 bis 54 C-Atomen darstellen.
11. Synthetische Ester nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Di- und/oder Tricarbonsäuren Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Isomere der Phthalsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder deren Gemische darstellen. 15
12. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalentverhältnis OH : COOH im Bereich von 1,2 : 1 bis 0,9 : 1, bevorzugt im Bereich von 1,05 : 1 bis 0,95 : 1 liegt.
13. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von COOH aus polyfunktionellen Carbonsäuren zu COOH aus monofunktionellen Carbonsäuren im Bereich von 0,005 bis 0,5, bevorzugt von 0,01 bis 0,2, besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,15, liegt. 20
14. Hydrauliköle, enthaltend synthetische Ester aus
- a) Fettsäuregemischen,
 - b) Alkoholen, sowie
 - c) gewünschtenfalls polyfunktionellen Carbonsäuren,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuregemische wenigstens 85 Gew.% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% an Stearinsäure — jeweils bezogen auf das Gemisch — enthalten. 25
15. Verwendung der synthetischen Ester nach den Ansprüchen 1 bis 8 und 10 bis 13 als Schmiermittel.
16. Verwendung der synthetischen Ester nach den Ansprüchen 1 bis 8 und 10 bis 13 als Hydrauliköle.
17. Verwendung der synthetischen Ester nach den Ansprüchen 1 bis 13 für kosmetische Zwecke, bevorzugt als Ölkörper. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -